Ueber die

$\alpha\beta$- und $\beta\gamma$- Pentensäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät

der

Kaiser - Wilhelms - Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

JOHN EDWIN MACKENZIE

aus **Schottland.**

STRASSBURG i. E.
Buchdruckerei C. Goeller, Magdalenengasse 20.
1894.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratium der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Fittig ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für seinen mir in so reichlichem Masse zu Theil gewordenen Beistand meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547613_0125

Einleitung.

Von den einbasischen, ungesättigten Säuren mit der Formel $C_5H_8O_2$ sind folgende fünf bekannt: Angelicasäure, Tiglinsäure, Allylessigsäure, Aethylidenpropionsäure und Propylidenessigsäure. Die ersten beiden stehen untereinander in nahem Zusammenhang und sind Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Von den drei anderen ist die Allylessigsäure von Zeidler (Ann. 187, 4) zuerst dargestellt worden. Später haben Conrad (Ann. 204, 170), Messerschmidt (Ann. 208, 93), Marburg (Diss. Strassburg, 1887) und Urban (Diss. Strassburg, 1890) mit ihr gearbeitet und festgestellt, dass bei ihr sich die doppelte Bindung in $\gamma\delta$-Stellung befindet.

Die Aethylidenpropionsäure ist von Fittig und Fränkel (Ann. 255, 18) dargestellt und genau untersucht worden. Sie erhielten dieselbe durch trockene Destillation der Methylparaconsäure. Später haben Zincke und Küster, Ott, Viefhaus mit ihr gearbeitet, obwohl sehr wahrscheinlich nicht mit der reinen Säure, sondern mit einem Gemisch dieser Säure mit Propylidenessigsäure, was durch meine Untersuchungen nachgewiesen wird.

Die Propylidenessigsäure ist zuerst von Komnenos durch Condensation von Propinaldehyd und Malonsäure mit Eisessig dargestellt worden. Doch hat er die Säure nie rein unter Händen gehabt. Er bestimmte ihren

Siedepunkt bei 194—198°. Wie diese Untersuchungen es zeigen werden, hatte er nur ein Gemisch von Aethylidenpropionsäure und Propylidenessigsäure unter Händen. Später haben Zincke und Küster (Ber. XXII, 486) aus dem Hexachlordiketo-R-hexen eine Pentachlorcarbonsäure erhalten, welche durch Reduction in eine Säure $C_5H_8O_2$ übergeht, die sie für Propylidenessigsäure hielten. Sie verglichen diese Säure mit der, die Komnenos erhalten hatte und stellten aus beiden die Salze dar, die in ihrem ganzen Verhalten Uebereinstimmung zeigten. Auch stellten sie die Bromwasserstoffadditionsproducte dieser und der Komnenos'schen Säure dar. Beide verhielten sich beim Kochen mit Wasser gleich. Sie gaben Spuren von Lacton und eine in Aether schwer lösliche Säure, welche diese Autoren für eine Oxysäure hielten. Durch die Untersuchungen von Fittig und seinen Schülern über die Bromwasserstoffadditionsproducte ungesättigter Säuren ist aber mit aller Schärfe nachgewiesen worden, dass die β-monohalogensubstituirten Säuren beim Kochen mit Wasser kein Lacton geben. Wie in diesen Untersuchungen gezeigt werden wird, erhält man auch, wenn man mit absolut reiner Propylidenessigsäure arbeitet, keine Spur Lacton, dagegen eine Oxysäure, die aber nicht, wie jene beiden Chemiker sagen, in Aether schwer, sondern leicht löslich ist.

In einer späteren Abhandlung (Ber. XXVI, 2104) beschreiben Zincke und Küster noch einen weiteren Vergleich ihrer Säure mit der nach der Komnenos'schen Methode dargestellten. Sie stellten aus den beiden Säuren die Baryumsalze her und reinigten sie mit absolutem Alkohol, in dem sie unlöslich sind. Aus den so gereinigten Salzen wurden die Säuren freigemacht und die Bromwasserstoffadditionsproducte dargestellt. Diese lieferte durch Kochen mit Wasser Spuren von

Lacton und eine in Wasser leicht lösliche Säure, welche leider nicht weiter untersucht wurde. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferten beide Säuren Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure. Diese Resultate stehen nicht im Einklang miteinander. Es scheint, wenn man das Verhalten der reinen Propylidenessigsäure und Aethylidenpropionsäure vergleicht, dass diese Verfasser immer mit einem Gemisch der Säuren, welches die Aethylidenpropionsäure in grösserer Menge enthielt, gearbeitet haben.

Im Jahre 1891 stellte Ott (Ber. XXIV. 2600) nach der Methode von Komnenos die Säure dar und aus ihr das Baryumsalz. Dieses Baruymsalz zerlegte er in einen in absolutem Alkohol unlöslichen und einen löslichen Theil, den unlöslichen Theil krystallisirte er aus einer Mischung von Wasser und Alkohol um. Aus dem so gereinigten Salz machte er die Säure mit Salzsäure frei und erhielt ein Oel, welches er für Propylidenessigsäure hielt. Den Siedepunkt fand er bei 193,5°. Fraenkel hatte den Siedepunkt der Athylidenpropionsäure zwischen 193 und 194° gefunden! Aus den letzten Mutterlaugen dieses in Alkohol unlöslichen Baryumsalzes erhielt er dann noch Krystalle, von welchen er nachwies, dass sie æthylidenpropionsaures Baryum waren. Er stellte auch die Dibromide der beiden Säuren dar, welche in auffallender Weise mit einander im Schmelzpunkt und in den krystallographischen Eigenschaften übereinstimmten. Wie später gezeigt werden wird, ist diese Trennung der Baryumsalze mittelst Alkohol keine scharfe und, was Ott für Propylidenessigsäure hielt, war hauptsächlich, wenn nicht ganz, Aethylidenpropionsäure.

Während ich noch mit den folgenden Untersuchungen beschäftigt war, erschien ein Bericht von Viefhaus (Ber. XXVI. 915). Derselbe hat auch die Trennung der Baryumsalze mit absolutem Alkohol angewendet. Aus dem löslichen Salz erhielt er eine Säure, welche er für Propylidenessigsäure, und aus dem unlöslichen eine andere Säure, welche er für Aethylidenpropionsäure hielt. Seine Gründe hierfür waren die, dass die Säuren bei der Oxydation Essigsäure resp. Propionsäure gaben und beim Kochen mit Schwefelsäure die erste nur 20 %, die andere 70 % Lacton lieferte. Es scheint hiernach, dass Viefhaus in beiden Fällen ein Gemisch der beiden Säuren hatte, denn reine Propylidenessigsäure giebt beim Kochen mit Schwefelsäure überhaupt kein Lacton.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Fittig übernahm ich die Untersuchung der Säure von Komnenos. Es ist mir gelungen zu zeigen, dass dieselbe ein Gemisch von zwei Säuren ist, die zum Theil durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze in Alkohol, vollständig aber erst durch wiederholtes Kochen mit Schwefelsäure von einander getrennt werden können. Die gegen Schwefelsäure beständige Säure wurde mit der von Spenzer auf Veranlassung von Herrn Professor Fittig auf anderem Wege dargestellten Säure (Diss. Strassburg, 1893) in allen Punkten verglichen und die vollständige Identität beider nachgewiesen. Da durch diese Untersuchung zweifellos bewiesen wird, dass die Propylidenessigsäure eine $\alpha\beta$-, die Aethylidenpropionsäure eine $\beta\gamma$-ungesättigte Säure ist, anderseits schon früher gezeigt worden ist, dass die Allylessigsäure eine $\gamma\delta$-Säure ist —, so nenne ich der Einfachheit wegen auf Vorschlag von Herrn Professor Fittig die drei Säuren $\alpha\beta$-, $\beta\gamma$- und $\gamma\delta$-Pentensäure.

Experimenteller Theil.

Nach den Angaben von Komnenos wurden 100 gr. Malonsäure, 100 gr. Propionaldehyd und 50 gr. Eisessig zusammen unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 680 mm Länge auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Kohlensäure sich mehr entwickelte, was nach 60- bis 70-stündigem Erhitzen eintrat. Als Condensationsgefässe eignen sich am besten Sodawasserflaschen, weil dieselben am widerstandsfähigsten sind. Die Temperatur des Wasserbades wurde allmählich von 50° bis über 80° während der Operation gesteigert. Das Reactionsproduct ist ein braungelbes Oel. Dasselbe wurde langsam destillirt. Die über 140° siedenden Antheile wurden der fractionirten Destillation unterworfen. Aus der oben angegebenen Quantität wurden 25 gr. Oel, zwischen 190° u. 205° siedend, erhalten. Ein constanter Siedepunkt konnte nicht beobachtet werden. Das Oel war schwach gelb gefärbt. Es war in Wasser ziemlich leicht löslich. Die wässrige Lösung wurde mit kohlensaurem Baryum gelinde erwärmt. Nachdem die Flüssigkeit neutral reagirte, wurde sie zum Sieden erhitzt und vom überschüssigen kohlensauren Baryum abfiltrirt. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft. Der Rückstand war halb fest, halb gummiartig und gelb gefärbt. Er wurde mit absolutem Alkohol gekocht. Nur ein Theil wurde von demselben aufgenommen. Der unlösliche Theil war vollständig farblos und bestand aus kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen. Die weitere Behandlung dieses unlöslichen Baryumsalzes wird weiter unten beschrieben werden.

Die gelbe alkoholische Lösung wurde eingedampft. Beim Erkalten der concentrirten Lösung schied sich eine amorphe, gelbe, gummiartige Masse aus. Dieselbe wurde nochmals aufgelöst, um Krystalle zu erhalten, doch schied sich beim Verdunsten des Alkohols im Exsiccator das Salz wieder amorph ab. Da auf diese Weise Krystalle nicht erhalten werden konnten, wurde das Salz nach dem Verdunsten des Alkohols und Trocknen bei 100°, um den Alkohol vollständig zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Es schied sich ein etwas gelb gefärbtes Oel ab, welches abgehoben wurde. Um das noch in Lösung befindliche Oel zu erhalten, wurde mit Aether mehrmals geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde alles Oel in Wasser gelöst und im Dampfstrom destillirt. Zuerst gingen mit den Wasserdämpfen Oeltropfen über. Es wurde so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Das farblose wässerige Destillat wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, von überschüssigem kohlensaurem Baryum abfiltrirt und eingedampft. Alle Versuche, dieses Baryumsalz aus Alkohol, Wasser oder einer Mischung beider, krystallisirt zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Das trockene Salz wurde mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. conc. Salzsäure : 1 Vol. Wasser) in einem engen Cylinder zersetzt, und die Säure, von der sich ein grosser Theil als Oel abschied, mehrmals mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium geschüttelt; um sie wasserfrei zu haben, abfiltrirt, und der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende, schwach gelb gefärbte, dicke Oel wurde dann destillirt. Das Thermometer stieg sogleich bis 190°, und fast alles ging zwischen 190° und 200° über. Es konnte aber kein constanter Siedepunkt beobachtet werden. Das schwach gelbe Destillat war augenscheinlich nicht einheitlich.

Da vermuthet wurde, dass es ein Gemisch von $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-Pentensäure sei, wurde es mit Schwefelsäure behandelt.

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben wurde das Oel mit der fünf- bis sechsfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volumina conc. Schwefelsäure und Wasser) übergossen und fünf Minuten unter tüchtigem Schütteln bis eben zum Sieden erhitzt. Die auf der Schwefelsäure schwimmende Oelschicht löste sich dabei mit gelbbrauner Farbe. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, wobei ein Oel sich wieder abschied, und zehn Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether enthielt die gegen Schwefelsäure beständige Säure und das Lacton, welches durch das Erhitzen mit Schwefelsäure aus der $\beta\gamma$-Pentensäure gebildet worden war. Um diese beiden Körper zu trennen, wurde, nach dem Abdestilliren des Aethers, die Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemacht und schnell mit Aether ausgezogen. Vor dem Abheben wurde der Aether mit Lackmuspapier geprüft und so lange mit der alkalischen Lösung geschüttelt, bis er neutral reagirte. Das Lacton wurde durch mehrmaliges Ausschütteln entfernt. Die Lösung des $\alpha\beta$-pentensauren Natrium wurde durch Erwärmen von Aether befreit, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdämpfen destillirt. Zuerst gingen milchige Tropfen, später eine wässerige Lösung der Säure über. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Die Säure wurde mittels kohlensaurem Baryum ins Baryumsalz, wie oben beschrieben, verwandelt und als solches gewogen. So wurden aus 5,6 gr. der ursprünglichen Säure 4,7 gr.

trockenes Baryumsalz erhalten, entsprechend 2,8 gr. Säure, also 50 % von der rohen Säure. Das Baryumsalz wurde entweder mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die freie Säure nochmals in derselben Weise mit Schwefelsäure behandelt, oder mit kohlensaurem Natrium in das Natriumsalz verwandelt, und dieses dann direkt mit Schwefelsäure gekocht. Jetzt entstanden nur noch Spuren von Lacton. Doch wurde der Sicherheit wegen dieselbe Operation noch ein drittes Mal wiederholt. Dann konnte kein Lacton mehr nachgewiesen werden. Um die reine Säure zu erhalten, wurde das Baryum- oder Natriumsalz dargestellt. Im ersten Fall wurde es mit verdünnter Salzsäure in einem engen Cylinder zersetzt. Das farblose Oel, welches sich ausschied, enthielt immer etwas gelöstes Chlorbaryum. Deshalb wurde die Säure besser gleich mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet. Das Natriumsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die ätherische Lösung mit wasserfreiem schwefelsaurem Natrium getrocknet. Hierauf wurde in beiden Fällen filtrirt und der Aether abdestillirt.

Die weitere Reinigung geschah auf zweierlei Weise. Bei starker Winterkälte (unter — 10°) wurde die Säure auf einem Uhrglas in einem Exsiccator gestellt und stehen gelassen. Es scheiden sich dann farblose, grosse, blättrige Krystalle aus. Diese wurden auf Filtrirpapier gelegt, um sie von etwas gelbem Oel zu befreien, und schliesslich zwischen Filtrierpapier gepresst. Die so erhaltene Säure ist vollständig rein.

Im Sommer musste natürlich eine andere Methode gebraucht werden. Um die letzten Spuren des Aethers zu vertreiben, wurde ein Strom trockner Luft durch das Oel gesaugt, während das Kölbchen in Wasser von 75° stand. Um mögliche Verluste von Säure zu vermeiden,

wurde die Luft nachher durch verdünnte Natronlauge geleitet. Das Kölbchen wurde dann, mit Propfen und Chlorcalciumrohr verbunden, um Feuchtigkeit auszuschliessen, in eine Kältemischung gestellt. Das Oel erstarrte nach kurzer Zeit. Das Kölbchen wurde dann in Eiswasser gebracht so, dass der Theil, welcher wieder flüssig wurde, von den Krystallen abfloss und abgegossen werden konnte. Durch Wiederholung dieser Operation konnte die Säure so weit gereinigt werden, dass sie noch bis 7° fest blieb. So aber konnte die Säure nicht vollständig farblos erhalten werden. Es bleibt immer etwas anhaftendes gelbes Oel zurück, welches nur durch Abpressen zwischen Filtrirpapier in der Kälte entfernt werden konnte.

Die reine αβ-Pentensäure wird bei 0° fest. Wenn man sie aus ihrem Baryumsalz frei macht und die Lösung mit der darauf schwimmenden Oelschicht in Eiswasser setzt, so wird auch dieses Oel nach einer halben Stunde fest. Bringt man einen Krystall von αβ-Pentensäure hinein, so erstarrt sie sofort. Die reine Säure schmilzt bei 9,5°–10,5°. Sie krystallisirt in grossen farblosen Blättern oder Tafeln von rhombischer Gestalt. Es wurden Krystalle von fast 2 cm Länge erhalten. Die geschmolzene reine αβ-Pentensäure ist ein wasserhelles, nach Essigsäure riechendes Liquidum, welches etwas dickflüssiger als Wasser ist. Sie ist schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtig.

Zur Analyse wurde farblose Säure, die bei Winterkälte krystallisirt war, geschmolzen und in einem Glasröhrchen gewogen.

0,1723 gr. Säure gaben 0,1258 gr. H_2O und 0,3802 gr. CO_2.

Für $C_5H_8O_2$	Berechnet	Gefunden
C	60,00 %	60,18 %
H	8,00 %	8,11 %.

Reine krystallisirte $\alpha\beta$-Pentensäure wurde in einem kleinen Kölbchen destillirt. Die Temperatur stieg sogleich bis 200°, und die ganze Menge destillirte zwischen 200 und 201° (Quecksilber fast ganz im Dampf) ohne Färbung oder sichtbare Zersetzung über. Das farblose Destillat wurde bei 0° fest und krystallisirte, wie vorher beschrieben, in schönen, grossblättrigen Krystallen.

Um ganz sicher zu sein, dass keine Umwandlung in die $\beta\gamma$-Säure stattgefunden hatte, wurden 1,1 gr. destillirte Säure mit Schwefelsäure in der oben angegebenen Weise behandelt. Die Säure löste sich in der heissen Schwefelsäure, ohne sich zu färben, während Färbung immer bei der Bildung von Lacton eintrat. Die kalte, saure Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende Oel wurde mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und hierauf mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mittels wasserfreiem kohlensaurem Kalium, Abfiltriren und Abdestilliren des Aethers blieb nichts zurück. Es war also kein Lacton gebildet worden. Die alkalilche Flüssigkeit wurde nach Entfernen des Aethers mit Schwefelsäure sauer gemacht und im Dampfstrom destillirt. Das Destillat wurde mit Barytwasser alkalisch gemacht, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt, filtrirt und bis zur Trockne eingedampft. Das Salz wurde bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurden 1,6 gr. Salz erhalten, entsprechend 0,955 gr. Säure, also 87 % der angewandten Säure. Das Baryumsalz, mit Salzsäure zersetzt, gab die reine Säure, welche in Eiswasser fest wurde. Durch diesen Versuch ist also zugleich bewiesen, dass die Säure beim Kochen mit Schwefelsäure ganz unverändert bleibt und kein Lacton giebt.

Salze der αβ-Pentensäure

Baryumsalz

Das Baryumsalz ist für die αβ-Pentensäure sehr characteristisch. Es wurde dargestellt durch gelindes Erwärmen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum. Nachdem die Flüssigkeit neutrale Reaction angenommen hatte, wurde sie zum Sieden erhitzt, und filtrirt. Das Filtrat wurde bis zur Abscheidung einer Haut eingedampft. Beim Erkalten der heissen Lösung schied sich das Salz als eine ganz weisse, gummiartige, amorphe Masse aus. Es wurde versucht, das trockne Salz aus Alkohol zu krystallisiren, aber ohne Erfolg. Es schied sich immer wieder amorph aus. Nachher, wenn eine gesättigte Lösung im Exsicator in der Kälte (-10^0) stehen gelassen wurde, schieden sich nach einigen Tagen farblose, durchsichtige, dünnblättrige, zu Rosetten vereinigte Krystalle ab. Die Krystalle wurden aus der Mutterlauge herausgenommen und zwischen Filtrirpapier gepresst und, nachdem sie 10 Minuten an der Luft bei -10^0 gelegen hatten, gewogen. Sie verlieren ihr ganzes Krystallwasser im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Erhitzen bis 120^0 verlieren sie nicht mehr an Gewicht. Bei einem zweiten Versuch wurden Krystalle, welche bei etwas höherer Temperatur ($+5$ bis 10^0) ausgeschieden waren, in gleicher Weise getrocknet. Um zu sehen, ob ein constantes Gewicht beim Liegen an der Luft bei Zimmertemperatur erhalten werden konnte, wurden die Krystalle alle 15 Minuten gewogen. Das Gewicht nahm allmählich ab. Die Krystalle verlieren ihr Krystallwasser also an der Luft.

I. 0,4292 gr. von dem Salz des ersten Versuches verloren nach vier Tagen im Exsiccator 0,0660 gr. H_2O und gaben 0,2509 gr. $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_5H_7O_2)_2Ba + 3^1/_2$ Mol. H_2O	15,83% H_2O	15,38%
für $(C_5H_7O_2)_2Ba$	40,89% Ba	40,62%.

II. 0,3010 gr. von dem Salz des zweiten Versuches verloren nach drei Tagen im Exsiccator 0,0294 gr. H_2O.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_5H_7O_2)_2Ba + 2$ Mol. H_2O	9,70% H_2O	9,76%.

Der Gehalt an Krystallwasser hängt also von der Temperatur, bei welcher das Salz krystallisirt, ab. Bei niedriger Temperatur ist der Gehalt grösser. Die Bestimmung des Krystallwassers ist nicht leicht, weil das Salz rasch verwittert. Um zu sehen, wie die Krystalle sich bei etwas höherer Temperatur (+20°) verhalten, wurden die in der Kälte auskrystallisirten Krystalle in ihrer Mutterlauge bei dieser Temperatur (+20°) stehen gelassen. Nur ein kleiner Theil der Krystalle löste sich auf, die Hauptmenge aber blieb krystallisirt und wurde nicht klebrig.

Beim Erhitzen bis 150° färbte sich das Salz unter Zersetzung gelb. Es ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Calciumsalz.

Das Calciumsalz wurde aus der reinen Säure mit in Wasser suspendirtem kohlensaurem Calcium in analoger Weise wie das Baryumsalz dargestellt. Die neutrale, abfiltrirte Salzlösung wurde bis zur Bildung einer Haut eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Salz amorph aus. Die Lösung verhält sich ganz ähnlich

der des Baryumsalzes. Nur durch freiwilliges Verdunsten in der Kälte, wurden gute Krystalle erhalten. Dieselben bilden durchsichtige, farblose, dünne, spitzige Aggregate.

Zur Analyse wurden Krystalle zwischen Filtrirpapier trocken gepresst, und nach zehn Minuten langem Liegen an der Luft (—5°) im Platintiegel gewogen.

0,2160 gr. Salz verloren im Exsiccator 0,0418 gr. H_2O. Beim nachherigen Erhitzen auf 120° blieb das Gewicht constant. Es wurden 0,1000 gr. $CaSO_4$ erhalten.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_5H_7O_2)_2Ca+3$ Mol. H_2O	18,49% H_2O	19,35%
für $(C_5H_7O_2)_2$ Ca	16,88% Ca	16,80%.

In einer zweiten Bestimmung des Krystallwassergehalts wurden die Krystalle auf Filtrirpapier gelegt und über Nacht an der Luft (+5°) liegen gelassen.

0,1749 gr. Salz verloren im Exsiccator 0,0317 gr. H_2O, und das Gewicht blieb dann beim Erhitzen auf 120° unverändert.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_5H_7O_2)_2Ca+3$ Mol. H_2O	18,49% H_2O	18,12%.

Das Calciumsalz ist also dem Baryumsalz sehr ähnlich. Es hat grössere Krystallisationsfähigkeit. Die Krystalle in einer gesättigten Lösung wachsen noch bei einer Temperatur von 10°. Sie besitzen starken Glanz und sind in frischem Zustande durchsichtig, werden aber an der Luft undurchsichtig in Folge von Verwitterung. In Wasser und Alkohol sind sie leicht löslich.

Silbersalz.

Zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der reinen Säure wurde Silbernitratlösung gesetzt. Das

Silbersalz schied sich als ein weisses, voluminöses Pulver ab. Es wurde abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt es in kleinen, farblosen, durchsichtigen Krystallen aus. Durch freiwilliges Verdunsten wurden harte, Sand ähnliche Krystalle erhalten. Beim Kochen der Lösung tritt Zersetzung ein.

Zu der Analyse wurden die Krystalle auf Filtrirpapier gelegt und dann im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen.

0,3379 gr. trocknes Salz gaben 0,1078 gr. H_2O, 0,3567 gr. CO_2 und 0,1763 gr. Ag.

	Berechnet	Gefunden
für $C_5H_7O_2Ag$	52,17% Ag	52,17%
	3,38% H	3,54%
	28,98% C	28,79%

αβ-Pentensäuredibromid.

Unter Abschluss von Feuchtigkeit wurde zu der abgewogenen Säure, welche in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst war, die berechnete Menge einer 10 %igen Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff tropfenweise zugesetzt, während die Lösung der Säure durch Einsetzen in Eiswasser gekühlt wurde. Der Versuch wurde in zerstreutem Tageslicht ausgeführt. Beim Hineinbringen des Broms wurde die Lösung etwas trüb. Selbst anfangs trat Entfärbung nur sehr langsam und unvollständig ein. Es entwickelte sich eine Spur von Bromwasserstoff. Nach 20stündigem Stehen wurde durch einen trockenen Luftstrom der grösste Theil des Schwefelkohlenstoffs entfernt, und darauf die Lösung auf einem Uhrglas im Vacuum weiter verdunstet. Durch wiederholtes Umrühren und Evacuiren erstarrte das gelbe Oel

zu blättrigen Krystallen, welche durch eine kleine Menge von anhaftendem Oel gelb gefärbt waren. Dasselbe konnte leicht durch Pressen zwischen Filtrirpapier entfernt werden. In Ligroïn sind die Krystalle sehr leicht löslich. Ihr Verhalten beim Auskrystallisiren ist sehr eigenthümlich. Beim Abkühlen auf 0° krystallisiren sie in dichten Warzen, welche ganz weiss sind. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen zwischen 48 und 49°. Nach drei- oder viermaligem Umkrystallisiren erscheinen kleine, glänzende, prismatisch entwickelte Krystalle. Diese haben zwei Endflächen und die vier Prismenflächen schön ausgebildet. In feuchter Luft werden sie rasch matt. Auch bei Erhöhung der Temperatur der Lösung von 0° bis 18° verlieren sie ihren Glanz und werden undurchsichtig. Bei fortgesetztem Umkrystallisiren konnten diese Krystalle nicht wieder erhalten werden. Es bilden sich immer zu harten Büscheln vereinigte, breite, flache Prismen. In der Luft werden diese Krystalle ebenfalls matt. Nach der optischen Untersuchung sind die Krystalle aller Wahrscheinlichkeit nach monosymmetrisch. Sie schmelzen zwischen 55 und 56° ohne Zersetzung. Bei wiederholter Bestimmung des Schmelzpunktes wurde gefunden, dass die Krystalle, welche zuerst bei 48° schmolzen, schliesslich bei 55° schmelzen. Es scheint also, dass die niedriger schmelzenden Krystalle unbeständiger sind als die höher schmelzenden, wenn der anfangs niedrigere Schmelzpunkt nicht von einer geringen Verunreinigung herrührt.

0,1655 gr. Dibromid gaben 0,2402 gr. Ag Br.

	Berechnet	Gefunden
für $C_5H_8O_2Br_2$	61,54 % Br	61,75 %.

Das Dibromid ist in Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. In Ligroïn von 0° ist es wenig löslich, dagegen reichlich bei gewöhnlicher Temperatur.

β-Bromvaleriansäure.

Das Bromwasserstoffadditionsproduct der αβ-Pentensäure wurde auf folgende Weise dargestellt. In einem kleinen Cylinder mit gut schliessendem Glasstopfen wurde reine Säure mit dem zweifachen Volumen von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen. Es entstand eine schwach gelbe, klare Lösung, welche bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen wurde. Nach ein oder zwei Tagen hatte sich auf der Bromwasserstoffsäure eine hellbraune Schicht abgeschieden, welche während weiterer acht Tage unter häufigem, kräftigem Schütteln mit der Lösung in Berührung gelassen wurde. Nach dieser Zeit schied sich die Flüssigkeit nach dem Schütteln sofort in zwei scharf getrennte Schichten. Um das Hydrobromid fest zu bekommen, wurde der Cylinder in Eiswasser gesetzt. Doch genügte diese Temperatur noch nicht. Erst in einer Kältemischung erstarrte es sofort, und blieb fest bei gewöhnlicher Temperatur. Die Krystallmasse wurde zerkleinert und durch einen Platinconus mit der Pumpe filtrirt und möglichst schnell mit Eiswasser gewaschen. Das fast bromwasserstofffreie Bromid wurde dann auf einem Uhrglas im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet. Die trockene, weisse, sandige Masse wurde aus warmem, niedrig siedendem Ligroïn umkrystallisirt.

Hat man einmal die feste Verbindung, so kann man von derselben mehr bequemer auf folgende Weise herstellen. Nach Abscheidung der Oelschicht kühlt man die Säure auf nahezu 0° ab und setzt ein Partikelchen festen Hydrobromids hinzu. Die abgeschiedene Oel-

schicht erstarrt dann beim Schütteln grösstentheils zu feinen Nädelchen. Dabei geht die noch unveränderte Säure wieder in Lösung, und es gelingt, so dieselbe quantitativ in das Hydrobromid überzuführen. Wenn beim Hineinwerfen von Eisstückchen kein Oel mehr sichtbar ist, ist die Reaction beendet.

Die Krystalle sind schön ausgebildete, glänzende, wasserhelle, achtseitige, monokline Prismen. Die krystallographische und optische Untersuchung weisen ihre Identität mit den von Spenzer (Diss. Strbg. 1893) erhaltenen Krystallen zweifellos nach.

0,2189 gr. Substanz gaben 0,2286 gr. AgBr.

	Berechnet	Gefunden.
für $C_5H_9BrO_2$	44,20 % Br.	44,43 %

Das Hydrobromid schmilzt zwischen 58,5° und 59,5° ohne Zersetzung. Es ist in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Ligroïn und Benzol.

In Wasser ist es schwer löslich.

Verhalten der δ-Bromvaleriansäure beim Kochen mit Wasser.

6,81 gr. des reinen krystallisirten Monobromids wurden mit 100 gr. Wasser übergossen und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Der Kühler war luftdicht verbunden mit zwei Liebig'schen Kugelapparaten, von denen der erste etwas Kalilauge, der andere etwas Brom enthielt. Das Monobromid schmolz bei etwa 40° unter dem Wasser zu einem farblosen, dicken Oel, welches sich bald auflöste. Während des Siedens trat Gasentwicklung ein, und, wenn die Verbindung am Kühler für einen Augenblick gelockert wurde, so trat

der Geruch nach ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf. Das entwickelte Gas wurde theilweise von der Kalilauge absorbirt, war also Kohlensäure. In dem Apparat, der das Brom enthielt, waren bald farblose Oeltröpfchen bemerkbar, offenbar Butylendibromid. Nach einer Stunde fand keine Gasentwicklung mehr statt, und nach einer weiteren Stunde wurde der Versuch unterbrochen. Der Inhalt des das Brom enthaltenden Apparats wurde in einen kleinen Cylinder gebracht, das überschüssige Brom mit verdünnter Natronlauge entfernt und das Dibromid mit Wasser gewaschen. Es blieb ein grosser Tropfen eines farblosen Oels, welches schwerer als Wasser war, und eigenthümlichen Geruch hatte, zurück. Das Oel wurde auf einem Uhrglas in einen Exsiccator gestellt. Nach vierzehn Stunden war es fast ganz verschwunden, war also leicht flüchtig. Die geringe Menge Dibromid reichte zu einer Analyse nicht aus. Es ist aber nach Analogie mit anderen β-gebromten Säuren nicht zu zweifeln, dass in diesem Falle Butylen entstanden war.

Um nun zu erfahren, ob sich beim Kochen des Monobromids Lacton gebildet hatte, wurde die kalte bromwasserstoffhaltige Flüssigkeit mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemacht und schnell mit Aether mehrmals geschüttelt. Der ätherische Auszug wurde mit wasserfreiem, kohlensaurem Kalium getrocknet, abfiltrirt, und der Aether abdestillirt. Dabei blieb nichts zurück, es war also kein Lacton entstanden.

Die von Aether befreite Salzlösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdämpfen destillirt, mit welchen die ungesättigten Säuren übergingen. Diese wurden mittelst Barythydrat, wie oben schon angegeben, in die Barymsalze übergeführt und trocken

gewogen. Sie wogen 1,7 gr. Mittels schwefelsauren Natriums wurden sie in die Natriumsalze verwandelt und diese darauf, wie oben beschrieben, mit Schwefelsäure gekocht. Das entstandene Lacton wurde als oxyvaleriansaures Baryum, die αβ-Pentensäure als Baryumsalz gewogen. Das Gewicht jedes der beiden Baryumsalze betrug 0,7 gr.

Neben den ungesättigten Säuren hatte sich in grösserer Menge die β-Oxysäure gebildet, welche, da sie mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, in der sauren Salzlösung zurückgeblieben war. Sie wurde mit Aether ausgezogen. Sie hinterblieb nach dem Abdestilliren desselben als schwach gelb gefärbtes Oel. Um Aether und Wasser zu entfernen wurde sie in einen Vacuumexsiccator gestellt. Ihr Gewicht betrug 2,5 gr.

Der Versuch gab also aus 6,81 gr. Hydrobromid 0,7 gr. γ-oxyvaleriansaures Baryum, 0,7 gr. αβ-pentensaures Baryum und 2,5 gr. β-Oxyvaleriansäure. Danach waren von der β-Bromvaleriansäure

56,3 % in β-Oxyvaleriansäure,
11,1 % in αβ-Pentensäure,
10,0 % in βγ-Pentensäure

umgewandelt. Die Menge des gebildeten Butylens wurde nicht bestimmt.

β-Oxyvaleriansäure.

Um die Säure sicher rein zu erhalten, wurde ihr Baryumsalz dargestellt, dieses umkrystallisirt und die Säure nach dem Ausfällen des Baryums mit Schwefelsäure aus der Lösung mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers bei 55° blieb ein fast farbloses Oel zurück. Dies wurde auf einem Uhrglas

in einen Vacuumexsiccator gebracht. Nach wiederholtem Umrühren und Evacuiren wurde das Gewicht constant. Das Oel wurde im Exsiccator dann 2 Tage bei — 2° stehen gelassen. Es erstarrte aber trotz aller Bemühungen nicht. Schliesslich wurde es in einem Proberöhrchen in eine Kältemischung (— 22°) gebracht. Auch hier wurde es nicht fest. Es blieb immer ein sehr dickflüssiges Liquidum ähnlich wie Honig. Zur Analyse wurde die Säure in einem Plattinschiffchen gewogen und nach 2stündigem Stehen im Exsiccator wieder gewogen, wobei sie nicht an Gewicht abgenommen hatte. Nach den Zahlen der Analyse aber scheint sie noch eine Spur Wasser enthalten zu haben, welche nur im Vacuumexsiccator entfernt werden kann.

0,2364 gr. Säure gaben 0,1835 gr. H_2O und 0,4370 gr. CO_2

		Berechnet	Gefunden
für $C_5H_{10}C_3$	C	50,84 %	50,41 %
	H	8,47 %	8,62 %.

Die β-Oxyvaleriansäure ist in Wasser und Aether leicht löslich.

Salze der β-Oxyvaleriansäure.

Baryumsalz.

Die verdünnte wässrige Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Baryum erwärmt, bis sie neutral reagirte, zum Sieden erhitzt und von überschüssigem kohlensaurem Baryum abfiltrirt. Die Lösung wurde bis zur Bildung einer Haut eingedampft. Beim Erkalten schied sich eine weisse, sehr fein krystallinische oder amorphe Masse aus. Nach Hinzufügen von wenig Wasser schmolz die weisse Masse bei gelindem Er-

wärmen zu einem gelben, dickflüssigen Oel: bei weiterem Erwärmen traten krystallinische Ausscheidungen in dem Oel auf, die sich aber beim Erhitzen wieder auflösten. Es konnten auch beim Erkalten der Lösung keine deutlichen Krystalle erhalten werden. Die kalte, fast gesättigte Lösung wurde dann im Exsiccator in der Kälte (—2°) stehen gelassen. Nach mehreren Stunden hatten sich kleine Krystallaggregate zu bilden begonnen. Das Salz bildet zusammengebackene Krusten, von schlecht ausgebildeten Krystallen. Zur Analyse wurden die Krystalle herausgenommen und auf Filtrirpapier gelegt; nach 20 Minuten zerkleinert, zwischen Papier gepresst, und schliesslich 30 Minuten an der Luft bei niedriger Temperatur liegen gelassen. Das Salz verliert fast das ganze Krystallwasser bei 105°. Bei dieser Temperatur schmilzt es. Die letzten Spuren Wasser wurden durch mehrstündiges Erhitzen auf 120° entfernt. Die Baryum-Bestimmung wurde, um die Oxysäure wieder zu gewinnen, auf nassem Wege ausgeführt.

Bei einer zweiten Bestimmung des Krystallwassergehalts wurden die Krystalle auf Filtrirpapier gebracht und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Krystalle waren nicht mehr ganz durchsichtig, es hatte also Verwitterung stattgefunden.

I. 0,5401 gr Salz verloren bei 120° 0,0608 gr. H_2O und gaben 0,3007 gr. $BaSO_4$

	Berechnet	Gefunden
für $(C_5H_9O_3)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$	10,82 % H_2O	11,26 %
für $(C_5H_9O_3)_2Ba$	36,93 % Ba	36,89 %.

II. 0,2240 gr. Salz verloren 0,0232 gr. H_2O.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_5H_9O_3)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$	10,82 % H_2O	10,36 %.

Das Salz ist in Alkohol unlöslich.

Calciumsalz.

Das Calciumsalz wurde aus reiner Säure und kohlensaurem Calcium in der Hitze dargestellt. Die Lösung wurde eingedampft bis zur Hautbildung, und dann im Exsiccator in der Kälte weiter verdunsten gelassen. Es schieden sich am Boden des Bechergläschens sehr kleine weisse Krystalle ab. Nachdem eine genügende Menge auskrystallisirt war, wurden sie herausgenommen, auf Fliesspapier getrocknet und, nachdem sie während 15 Stunden an der Luft gelegen hatten, gewogen. Beim Erhitzen auf 185° wurden weniger als 2 % Wasser abgegeben. Bei dieser Temperatur bleibt das Salz ganz weiss und unverändert. Beim weiteren Erhitzten auf 200° schmilzt das Salz, wird braun gefärbt und von Blasen durchsetzt und verliert an Gewicht. Man muss das Salz als wasserfrei, und das beim Trocknen verlorene Wasser als hygroscopisches ansehen.

0,2698 gr. Salz verloren bei 185° getrocknet 0,0048 gr. H_2O und gaben 0,1318 gr. $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_5 H_9 O_3))_2 Ca + H_2 O$	6,16 % $H_2 O$	1,78 %
für $(C_5 H_9 O_3)_2 Ca$	14,60 % Ca	14,62 % Ca.

Das Salz ist im Wasser sehr leicht löslich.

Silbersalz.

Zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure wurde Silbernitratlösung gesetzt, wobei sich ein weisses, voluminöses Pulver abschied. Dieses wurde gleich abfiltrirt und rasch mit kaltem Wasser gewaschen.

Das Salz löst sich in heissem Wasser sehr viel leichter als in kaltem. Beim Erkalten scheidet es sich in kleinen weissen Schüppchen aus. Beim Erwärmen wird die wässrige Lösung violett gefärbt unter eintretender Zersetzung. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuumexsiccator wachsen am Boden des Gefässes kleine, weisse Kryställchen, während sich an der Oberfläche eine weisse käsige Haut bildet. Das trockne Salz färbt sich am Licht nur sehr langsam. Zur Analyse wurde das Salz bei 55° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0,1905 gr. trockenes Salz gaben 0,0910 gr. Ag.
0,0710 gr. H_2O und 0,1850 gr. CO_2.

	Berechnet	Gefunden
für $C_5H_9O_3Ag$	48,00 % Ag	47,77 % Ag
	4,00 % H	4,12 % H
	26,66 % C	26,48 % C.

βγ-Pentensäure.

Das aus der Komnenos'schen Säure dargestellte, in Alkohol unlösliche Baryumsalz war ein Gemenge von βγ- und einer kleineren Quantität αβ-pentensaurem Salz. Diese wurden durch fractionirte Krystallisation getrennt, da das βγ-Salz in Wasser etwas schwerer löslich, als das αβ-Salz ist. Die wässrige Lösung der Baryumsalze wurde bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Beim Erkalten bilden sich grosse, sehr dünne, perlmutterglänzende Krystalle. Diese wurden abfiltrirt, und die Mutterlauge weiter eingedampft. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der einzelnen Fractionen hinterliessen die letzten Mutterlaugen eine gummiartige Haut, und nach längerem Stehen bildeten sich noch Kry-

stalle. Wurden diese letzten Mutterlaugen bis zur Trockne verdunstet, und die trockne Masse mit Alkohol behandelt, so ging sie zum grössten Theil in Lösung. Sie bestand auch hauptsächlich aus αβ-pentensaurem Baryum. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit verdünnter Salzsäure (1 Volum conc. Salzsäure zu 3 Vol. Wasser) zersetzt, das abgeschiedene Oel abgehoben, und die Flüssigkeit mit Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, Abfiltriren und Entfernen des Aethers wurde das Oel destillirt.

Fast die ganze Menge ging zwischen 188 und 192° über, nur einige Tropfen einer braunen Flüssigkeit blieben zurück. Die Fraction zwischen 188—192° wurde nochmals destillirt, wobei eine zwischen 193 bis 194° (Normalthermometer) constant siedende Flüssigkeit erhalten wurde. Die Säure destillirt ohne Zersetzung. Sie stellt eine farblose, leicht bewegliche, schwach riechende Flüssigkeit dar. Sie ist in Wasser leicht löslich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In allen ihren Eigenschaften stimmt sie mit der von Fittig und Fraenkel aus Methylparaconsäuren dargestellten Aethylidenpropionsäure überein.

Das Baryumsalz krystallisirt in grossen, durchsichtigen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche an der Luft Wasser verlieren und matt und undurchsichtig werden. Sie sind in absolutem Alkohol fast unlöslich. Nur in einem Gemisch von αβ- und βγ-pentensaurem Salz wird etwas gelöst, während es etwas αβ-pentensaures Salz zurückhält.

Kochen der βγ-Pentensäure mit Schwefelsäure.

Um das Verhalten dieser Säure mit dem der αβ-Pentensäure gegen Schwefelsäure vergleichen zu können,

wurde ein paralleler Versuch angestellt. 1,49 gr. der reinen Säure wurde in der angegebenen Weise mit dem vier- bis fünffachen Volumen verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und halbstündigem Kochen wurde die kalte Flüssigkeit mit Aether ausgezogen. Der Aether wurde abdestillirt, das zurückbleibende Oel mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und schnell mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde auf ihre Reaction geprüft und neutral gefunden. Nach Abdestilliren des Aethers blieb ein gelb gefärbtes Oel zurück. Es wurde mit Barytwasser zehn Minuten lang gekocht, mit Kohlensäure der überschüssige Baryt in der Wärme ausgefällt, vom kohlensauren Baryum abfiltrirt und bis zur Trockne eingedampft. Das Gewicht des trockenen Salzes betrug 2,7 gr. entsprechend 1,7 gr. Lacton. Darnach waren 75 % der angewandten Säure in ein neutrales Lacton umgewandelt, welches, wie unten gezeigt werden wird, mit Valerolacton identisch ist.

Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher das Lacton ausgezogen war, wurde nach Entfernung des Aethers mit Schwefelsäure sauer gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei ging nur eine sehr kleine Menge unveränderter Säure über. Sie wurde mittels Barytwasser in ihr Baryumsalz übergeführt und als solches gewogen. Seine Menge betrug 0,1 gr. entsprechend 0,0597 gr. Säure. Danach blieben 3 % der Säure unverändert.

Zum weiteren Vergleich der beiden Säuren wurden das Brom- und das Bromwasserstoffadditionsproduct dargestellt.

βγ-Dibromvaleriansäure.
βγ-Pentensäuredibromid.

Das βγ-Pentensäuredibromid wurde in ganz gleicher Weise, wie das αβ-Pentensäuredibromid dargestellt. Die feste Masse, welche schliesslich nach dem Umrühren und Evacuiren erhalten wurde, konnte aus warmem Ligroïn umkrystallisirt werden. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt das Dibromid in sehr schönen, farblosen, durchsichtigen, glänzenden Säulen aus. Nachdem es zum zweiten Mal umkrystallisirt worden war, schmolz es glatt bei 65—65,5°. In warmem Ligroïn ist es leicht, in kaltem schwerer löslich. Zur Analyse wurden die bei 65—65,5° schmelzenden Krystalle benutzt.

0,1773 gr. Krystalle gaben 0,2556 gr. AgBr.

	Berechnet	Gefunden
für $C_5H_8O_2Br_2$	61,54% Br	61,34%.

Die krystallographische Untersuchung dieser Substanz und der β-Bromvaleriansäure wurden im hiesigen mineralogischen Institut ausgeführt. Ich benutze diese Gelegenheit, um den Director desselben, Herrn Prof. Bücking, für den mir ertheilten Rath und Beistand meinen bleibenden Dank auszusprechen.

βγ-Pentensäuredibromid.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}9509 : 1 : 0{,}8781$

$\beta = 82° 20'$.

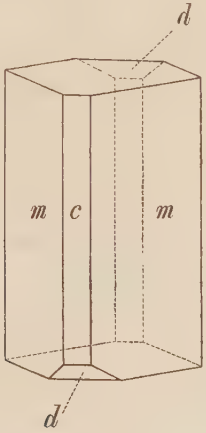
Es sind luftbeständige, farblose, wasserklare, säulenförmige Krystalle, die eine durchschnittliche Länge von

3 mm. in der Richtung der Verticalaxe und eine Dicke von etwa 1 mm. besitzen.

Beobachtete Formen: c = {001} oP

m = {110} ∞P d = {$\bar{1}$01} +P∞

a = {100} ∞P∞.



Alle Flächen sind glänzend und geben gute Bilder. Doma und Orthopinakoïd sind meist klein ausgebildet, letzteres nicht immer vorhanden. Folgende Winkel wurden gemessen und berechnet:

	Gemessen	Berechnet
m : m = (110) : (1$\bar{1}$0) =	*86° 36′	
c : m = (001) : (110) =	*84° 26′	
c : d = (001) : ($\bar{1}$01) =	*46° 0′	
m : d = ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01) =	63° 11′	62° 51′
a : c = (100) : (001) =	82° 45′	82° 20′.

Spaltbarkeit ist nicht wahrzunehmen.

Die Auslöschung auf der Basis und den Prismenflächen entspricht der Symmetrie monosymmetrischer Krystalle. Auf den Prismenflächen beträgt die Aus-

löschungsschiefe ca. 45° gegen die Verticalaxe in dem stumpfen durch die Prismenkante und die Kante c m gebildeten Winkel. Die Symmetrieebene ist optische Axenebene. Auf ¦001¦ beobachtet man im stumpfen Winkel β den schiefen Austritt der optischen Axe.

βγ-Pentensäurehydrobromid.

Dieses wurde in ähnlicher Weise, wie die β-Bromvaleriansäure dargestellt. Die reine Säure wurde mit dem zweifachen Volumen von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure gemischt. Die Säure löste sich darin sofort auf. Nach längerem Stehen wurde die Flüssigkeit etwas gelb. Noch nach 14 Tagen hatte sich nichts daraus abgeschieden. Deshalb wurde sie in eine Kältemischung gestellt. Aber auch jetzt schied sich nichts ab. Erst beim Hineinbringen von kleinen Eisstückchen schied sich ein gelbes Oel ab, welches aber in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Das Oel wurde von der wässrigen Bromwasserstoffsäure getrennt, mit Eiswasser gewaschen und auf ein Uhrglas gebracht. Die letzten Tropfen Wasser wurden mit Fliesspapier entfernt. Das Oel wurde dann unter wiederholtem Umrühren und Evacuiren zum constanten Gewicht gebracht. Es wurde dann nochmals versucht es fest zu erhalten. Aber trotz aller Bemühungen wurde es selbst bei — 20° nicht fest, nur etwas dickflüssiger. Es stellt ein schwach gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch dar.

Kochen des βγ-Pentensäurehydrobromids mit Wasser.

Dieser Versuch wurde in analoger Weise, wie bei der β-Bromvaleriansäure ausgeführt. 2,57 gr. des Hydrobromids wurden mit 66 gr. Wasser zwei Stunden

lang gekocht. Schon nach einigen Minuten war von dem Hydrobromid nichts mehr zu sehen. Ein schwacher Geruch nach ungesättigten Kohlenwasserstoffen trat auf. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemacht und schnell mit Aether ausgezogen. Der neutrale ätherische Auszug wurde mit wasserfreiem kohlensaurem Kalium getrocknet, abfiltriert, und der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende, ätherfreie Oel wog 0,8 gr. Danach war von dem Hydrobromid 47,7 % in Lacton umgewandelt.

Der unvollständigen Umwandlung des Hydrobromids in Lacton wegen wäre es möglich gewesen, dass die Säure nicht vollständig bromirt war. Um dies zu entscheiden, wurde ein Fünftel der alkalischen Flüssigkeit zur Brombestimmung verwendet. Die Analyse zeigte, dass die angewandte Bromverbindung nahezu rein war.

1/5 von 2,572 gr. Substanz gaben 0,5222 gr. AgBr.

	Berechnet	Gefunden.
für $C_5H_9O_2Br$	44,20 % Br.	43,23 %.

Die alkalische Flüssigkeit wurde nach Entfernung des Aethers mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdämpfen destillirt, und dieses so lange fortgesetzt, bis mit den Wasserdämpfen keine Säure mehr überging. Das Destillat wurde mittels Barythydrat in das Baryumsalz umgewandelt. Das so erhaltene Salz wog 0,5 gr. Durch Wechselwirkung mit schwefelsaurem Natrium wurde das Natriumsalz dargestellt, und dieses in der angegebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt. Dabei ging ein Theil in Lacton über. Das entstandene Lacton wurde in das Baryumsalz der Oxysäure übergeführt, und als solches gewogen. Die Menge betrug 0,26 gr. entsprechend 0,165 gr. Lacton. Die unveränderte αβ-Säure wurde in das Baryumsalz umgewandelt, und als

solches gewogen. Das Gewicht betrug 0,13 gr. entsprechend 0,077 gr. αβ-Säure.

Nach dem Abdestilliren der mit Wasserdämpfen flüchtigen Säuren wurde der Rückstand mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine kleine Menge eines etwas gelb gefärbten Oels zurück. Dieses zeigte alle Eigenschaften der β-Oxyvaleriansäure. Nach dem Trocknen betrug seine Menge 0,14 gr.

Von der gebromten Säure waren beim Kochen mit Wasser:

47,7 % in Valerolacton
12,3 % in βγ-Pentensäure
6,8 % in αβ-Pentensäure
und 10,4 % in β-Oxyvaleriansäure

umgewandelt. Die Menge von ungesättigtem Kohlenwasserstoff wurde nicht bestimmt.

Nach diesem Versuch scheint es, dass unter den angegebenen Bedingungen aus βγ-Pentensäure nicht nur γ-Bromvaleriansäure, sondern auch β-Bromvaleriansäure entsteht. Darauf kann es vielleicht beruhen, dass das Hydrobromid nicht fest wird.

Valerolacton.

Das durch Kochen der βγ-Pentensäure mit Schwefelsäure entstandene Lacton wurde in das Baryumsalz der zugehörigen Oxysäure übergeführt. Dieses war eine schwach gelb gefärbte, firnissartige Masse, welche in absolutem Alkohol leicht löslich war und alle Eigenschaften des oxyvaleriansauren Baryums besass. Zum weiteren Vergleich wurde das Salz mit verdünnter Salzsäure gekocht, und das entstandene Lacton mit

Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem kohlensaurem Kalium, Abfiltriren, und Abdestilliren des Aethers blieb ein fast farbloses Oel zurück, welches bei 205—206° überdestillirte. Das Destillat war ein ganz farbloses, leicht bewegliches Liquidum, welches den characteristischen Geruch des Valerolactons zeigte.

Schluss und theoretische Betrachtungen.

Bei der Condensation von Propionaldehyd und Malonsäure mit Eisessig, finden nach Komnenos folgende Reactionen statt:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO + CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} = \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + H_2O.$$

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} = \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH + CO_2.$$

Diese Gleichung erklärt die Entstehung der αβ-Pentensäure, aber nicht der βγ-Säure. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier, ebenso wie in anderen Fällen, zuerst eine Oxysäure, die β-Oxyvaleriansäure, gebildet wird, die durch Abspaltung von Wasser, ebenso leicht die βγ- wie αβ-Pentensäure geben kann:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO + CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} = \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OH)\ CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} = \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH_2 \cdot COOH + CO_2.$$

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH_2 \cdot COOH = \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH + H_2O$$

$$\text{oder} = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH + H_2O.$$

Dass die β-Oxyvaleriansäure hier nicht isolirt wurde, ist durch das lange Erhitzen bei der Condensation und die langsame Destillation, welche zur Reinigung der Producte nothwendig ist, erklärlich. Wie Spenzer (Diss. Strassburg, 1893) gezeigt hat, spaltet sich die β-Oxyvaleriansäure bei der trocknen Destillation in αβ- und βγ-Pentensäure. So findet die Entstehung der beiden Säuren wohl ihre beste Erklärung.

Diese Untersuchungen stellen es unzweifelhaft fest, dass die beiden durch Condensation von Propionaldehyd und Malonsäure mit Eisessig entstehenden Säuren in ihren Eigenschaften und ihrem ganzen Verhalten verschieden sind. Dass sie die ihnen von mir in der Einleitung angegebenen Constitutionen besitzen, folgt aus den für die einbasischen, ungesättigten Säuren bekannten characteristischen Reactionen;

a) Beim Kochen mit Schwefelsäure bleibt die αβ-Pentensäure vollständig unverändert, während die βγ-Pentensäure glatt in Valerolacton übergeht:

$$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH + H_2O = \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3 \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$
$$CH_3 \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3 \cdot \underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CO}{\underset{|}{CH_2}} + H_2O.$$

b) Das Bromwasserstoffadditionsproduct der αβ-Pentensäure, ein krystallisirter und sicher einheitlicher Körper liefert beim Kochen mit Wasser als Hauptproduct eine beständige β-Oxysäure, daneben βγ-Pentensäure, αβ-Pentensäure und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff unter Kohlensäureabspaltung:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH + H_2O = \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH_2 \cdot COOH + HBr.$$

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH\,Br \cdot CH_2 \cdot COOH = \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH + H\,Br = \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH + H\,Br = \rightarrow$$
$$\rightarrow CO_2 + H\,Br + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2.$$

Dagegen ist das Bromwasserstoffadditionsproduct der βγ-Pentensäure kein krystallisirender Körper und geht beim Kochen mit Wasser zum grössten Theil in Valerolacton über:

$$CH_3 \cdot CH\,Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 + HBr.$$
$$O\text{———}CO$$

Daneben entstehen in kleineren Mengen die aus der β-gebromten Säure entstehenden Verbindungen. Dieses Verhalten ist nur erklärlich wenn man annimmt, dass die flüssige Bromverbindung nicht einheitlich ist, dass vielmehr bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf die βγ-Säure das Brom sowohl in die γ- wie in die β-Stellung tritt. Unter den angegebenen Bedingungen tritt das Bromatom hauptsächlich in die γ-Stellung ein.

Lebenslauf.

Am 31. August 1868 wurde ich John Edwin Mackenzie als Sohn des Schuldirectors Alexander Mackenzie, M. A. in Helensburgh, Schottland, geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich in „Larchfield Academy“ daselbst und später in dem „Royal High School“ in Edinburgh. Im Jahre 1886 wurde ich an der Universität Edinburgh immatriculirt, wo ich nach zwei Jahren in Edinburgh und einem in dem „Royal College of Science“ in London das Examen zum B. Sc. bestand. Darauf wurde ich während anderthalb Jahren Lehrer in der „High School“ in Inverness. Bevor ich hierher kam war ich Hilfsassistent bei Herrn Professor Perkin im chemischen Laboratorium des „Heriot-Watt College“ und Docent für Chemie der Edinburgh Evening Schools.“

Im Herbst 1892 liess ich mich an der hiesigen Universität immatrikuliren, welcher ich bis jetzt als Studirender angehörte. Meine Lehrer waren in London und Edinburg die Herrn Professoren: Thorpe, Rücker, Jaap, Perkin, Jait;

in Strassburg die Herren Professoren: Fittig, Bücking, Kohlrausch, sowie die Herrn Privatdocenten: Linck, Hallwachs, Heydweiler.

Diesen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.